

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 2.

N° 1.053.383

Concentrats de titane et procédé pour leur production.

Société dite : TITAN COMPANY INC. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 3 avril 1952, à 16^h 36^m, à Paris.

Délivré le 30 septembre 1953. — Publié le 2 février 1954.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 5 avril 1951, aux noms de MM. Harold Snorri SIGURDSON et David Leon ARMANT. — Déclaration du déposant.)



La présente invention concerne des compositions titanifères comportant des produits qui réagissent aisément avec les acides minéraux forts, particulièrement l'acide sulfurique, et les procédés pour leur préparation.

La première étape des procédés industriels de préparation des pigments de bioxyde de titane est la réaction de l'acide sulfurique fort sur un produit titanifère contenant du fer qui est le minerai d'ilmenite. Cette réaction, généralement appelée « digestion », ou « attaque » en termes de métier, solubilise entre autres les composés du titane et du fer. Le fer ne joue pas de rôle important dans le procédé et se trouve presque invariablement éliminé après dissolution, par exemple, par cristallisation.

Cependant, il consomme dans la réaction de digestion des quantités importantes d'acide, ce qui augmente le prix de revient du pigment fini.

C'est pourquoi, on s'est intéressé aux compositions titanifères telles que les laitiers contenant une proportion plus élevée de titane que celle généralement présente dans l'ilmenite, et des proportions relativement plus basses de constituants tels que le fer, qui consomment de l'acide. De tels laitiers sont produits par fusion de minerais titanifères en présence de divers fondants. En fabriquant ces laitiers suivant des procédés connus, on a trouvé que la présence de quantités appréciables d'alumine et de silice provoquait normalement la formation de masses visqueuses difficiles à éliminer du four, à moins que les fondants ne soient employés en quantités plus grandes que normalement nécessaire, afin de satisfaire les besoins créés par la présence des constituants tels que l'alumine ou la silice. Or, l'utilisation de grandes quantités de fondants conduit à des laitiers d'une teneur en TiO_2 plus faible que ceux qui sont préparés à partir de minerais renfermant de petites proportions d'alumine et de silice. Dans les masses visqueuses ci-dessus mentionnées, il est difficile de séparer le fer fondu du

laitier formé. De plus, on a trouvé que les produits titanifères contenant des quantités appréciables d'alumine et de silice étaient difficiles et parfois impossibles à faire digérer dans l'acide sulfurique fort à cause de la formation de volumineux composés d'aluminium et de silicium qui empêchent la réaction de l'acide sulfurique avec les composés de titane de s'effectuer normalement.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de nouvelles compositions titanifères qui, en raison de leur digestion aisée dans l'acide sulfurique fort et en raison de leur teneur en titane relativement élevée, conviennent spécialement à une préparation économique des pigments de bioxyde de titane.

Le principal objet de la présente invention est donc un procédé de préparation de compositions ou de concentrats riches en titane et relativement pauvres en fer à partir de produits bruts contenant de l'alumine et de la silice, ces compositions en concentrats étant facilement digérées à l'aide de l'acide sulfurique fort. Un autre objet de l'invention est la préparation de laitiers qui ne sont pas visqueux et qui coulent librement à l'état fondu.

Encore un autre objet de l'invention est de produire des concentrats de titane faciles à digérer et ne contenant pas des quantités excessives de fondants. Ces objets, ainsi que d'autres, apparaîtront clairement à la lecture de la description plus complète ci-après.

L'invention concerne particulièrement, à titre de produits industriels nouveaux, des compositions titanifères caractérisées en ce qu'elles sont facilement digérées par l'acide sulfurique fort, c'est-à-dire que, soumises à l'action de l'acide sulfurique fort, au moins 80 % de la teneur totale en titane exprimée en TiO_2 se trouve être solubilisée.

L'invention concerne aussi des compositions titanifères caractérisées en ce qu'elles possèdent une teneur en fer total notablement moins élevée que

celle du produit de fer titanifère original de départ, tout en conservant une faible teneur en fer non réduit (oxyde de fer, FeO).

Le terme « facilement digérés » décrit une composition qui, lorsqu'elle est soumise à un essai dont les conditions sont définies ci-après, fournit un rendement en titane solubilisé, calculé en TiO_2 , d'au moins 80 % du TiO_2 total qu'elle renferme.

Essai de digestion. — 10 g de produit titanifère, concassé pour passer à travers un crible à 125 mailles par centimètre, sont chauffés à 100 °C dans une étuve. Dans un grand tube à essais, par exemple de 150 × 25 mm, on pèse de l'acide sulfurique à au moins 85 % en quantité théoriquement suffisante pour se combiner avec les éléments de base, par exemple FeO; MgO et CaO, et pour que le rapport H_2SO_4/TiO_2 égal à 2,0 (en supposant 96 % de solubilisation de tous les constituants réactifs). Le tube est chauffé de préférence au bain de sable, entre 150 et 170 °C. Le produit titanifère broyé et chaud est alors rapidement versé dans l'acide chaud et le tout est bien mélangé. La réaction débute rapidement et la température s'élève de 30 à 50 °C, puis tombe lentement. Lorsque la masse commence à s'épaissir, le tube est mis dans une étuve à 170-180 °C et y est laissé deux heures, afin de « sécher » ou de « cuire » cette masse. La masse est alors dissoute dans l'eau ou l'acide sulfurique dilué et la teneur en TiO_2 dissous est déterminée par les procédés analytiques ordinaires.

Les compositions titanifères faisant l'objet de la présente invention, caractérisées en ce qu'elles sont « facilement digérées » par l'acide sulfurique fort lorsqu'elles sont soumises à l'essai précédent, donnent des rendements d'au moins 80 % en TiO_2 solubilisé. L'invention concerne encore préféralement les compositions telles que ci-dessus décrites et donnent des rendements en TiO_2 de 90 % et davantage.

L'invention s'étend aussi au procédé de préparation des compositions présentant les caractéristiques décrites, procédé caractérisé en ce qu'on mélange au minerai de fer titanifère contenant de l'alumine et de la silice un composé « oxygéné » de calcium et un composé « oxygéné » de sodium comme fondants, et un réducteur carboné, on chauffe le mélange de façon à former du fer métallique fondu et un laitier de titane, on sépare ces deux produits l'un de l'autre et on soumet le laitier à une lixiviation à l'aide d'acide sulfurique dilué et on sépare le laitier de titane lixivié de la solution de lixiviation contenant les composés de sodium, d'aluminium et de silicium soluble. Par composés « oxygénés » du calcium et du sodium, on entend les oxydes, carbonates, hydroxydes, et autres composés donnant des oxydes par chauffage.

Suivant un mode de réalisation préféré du procédé ci-dessus, le laitier produit contient, avant la

lixiviation, de 1 à 5 % de FeO et de 1 à 5 % de Na_2O .

Suivant un autre mode de réalisation, les quantités de composés « oxygénés » de calcium et de sodium ajoutés comme fondants doivent être telles qu'elles satisfassent au rapport suivant (en poids) :

$$\frac{CaO + Na_2O}{Al_2O_3 + SiO_2 + TiO_2} = \text{de } 0,16 \text{ à } 0,30$$

lorsque la teneur en TiO_2 du minerai de fer titanifère est comprise entre 8 et 20 %, ce même rapport étant compris entre 0,11 et 0,30 lorsque la teneur en TiO_2 est elle-même comprise entre 20 et 60 %.

Lorsque les composés de calcium et de sodium sont ajoutés dans les limites spécifiées ci-dessus, le titane restera ensuite, au cours de lixiviation à l'acide dilué, sous une forme insoluble, tandis qu'une grande proportion des constituants de silice et d'alumine se trouve sous une forme solubilisée, ce qui permet l'obtention d'un concentré de titane d'une faible teneur en silice et en alumine.

Le produit de départ titanifère utilisé dans le procédé de cette invention est de préférence un minerai de fer titanifère. On peut utiliser différentes espèces de minerais de fer titanifères. La teneur en titane de ces minerais varie considérablement. On a employé avec un égal succès des minerais à 8 % de TiO_2 aussi bien que des minerais à 60 %. Comme minerais à faible teneur en TiO_2 particulièrement appropriés à la mise en œuvre du procédé ci-dessus, on citera ceux du type magnétite, et comme minerais à teneur élevée en TiO_2 , ceux du type ilménite.

Tous les minerais de fer titanifères renferment des proportions variables de silice et d'alumine. Ces deux constituants particuliers des minerais sont normalement la source de difficultés dans les opérations de scorification, en raison des masses fondues de type visqueux qu'ils donnent au cours du traitement à température élevée. Ces masses visqueuses empêchent de bien séparer le laitier du métal fondu et sont difficiles à sortir du four.

Dans le procédé de la présente invention, les petites quantités de composés « oxygénés » de calcium et/ou de sodium ajoutés comme fondants fixent la silice et l'alumine sous une forme telle qu'on obtient, au cours de l'opération de chauffage, un laitier fluide et coulant librement. De plus, l'addition de composés du calcium et/ou du sodium rendent la silice et l'alumine présentes solubles dans l'acide sulfurique dilué, ce qui permet de les éliminer ensuite facilement dans une opération de lixiviation ultérieure.

Le procédé est préféralement mis en œuvre à des températures comprises entre environ 1 300 °C et 1 700 °C, de façon à obtenir une réduction complète des composés du fer. On préfère encore davantage effectuer la fusion entre 1 300 °C et 1 500 °C.

Des températures plus haute peuvent être utilisées mais on doit alors prendre des précautions pour éviter une réduction excessive des composés de fer et même de titane.

La fusion effectuée dans le domaine des températures ci-dessus précisées et l'emploi des fondants précédemment décrits permettent d'obtenir un laitier fluide coulant librement et de fixer l'alumine et la silice dans ce laitier sous une forme telle qu'elles sont aisément solubilisées ensuite au cours d'une opération de lixiviation acide ultérieure.

Le réducteur carboné utilisé dans le procédé de l'invention est, par exemple, de la poudre de carbone, de coke ou de charbon. La proportion d'agent réducteur carboné utilisée doit être suffisante pour réduire la totalité de l'oxyde de fer en fer métallique.

Suivant un mode de réalisation du procédé, on chauffe alors le mélange entre 1 300 °C et 1 700 °C, jusqu'à ce que la teneur en fer du laitier soit comprise entre 1 et 5 % de FeO. La quantité de Na₂O présente dans le laitier doit être de 1 à 5 %. La somme Na₂O + CaO à ajouter dépend de la somme TiO₂ + SiO₂ + Al₂O₃ présente dans le produit titanifère de départ. Si le minerai de fer titanifère contient de 8 à 20 % de bioxyde de titane, le rapport :

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}$$

doit être compris entre 0,16 et 0,30, et si la teneur en bioxyde de titane est d'environ 20 à 60 %, ce rapport doit être compris entre 0,11 et 0,30.

Le laitier et le fer métallique fondu forment dans le four des couches distinctes. On les sépare l'un de l'autre. Le laitier est ensuite lixivié à l'acide sulfurique dilué pour solubiliser les composés de sodium d'aluminium et de silicium solubles en milieu acide, mais non le titane qui y est insoluble, puis le laitier lixivié est séparé de la solution. Le laitier lixivié à l'acide dilué produit par le procédé ci-dessus décrit est facilement digéré par l'acide sulfurique, suivant le procédé mentionné plus haut.

Dans les opérations de scorification, il est difficile de maintenir dans le mélange la totalité des composés de sodium primitivement présents. En général, une partie du composé de sodium ajouté comme fondant se trouve volatilisé au cours du chauffage, d'où une certaine perte en sodium, l'importance de cette perte pouvant être très variable selon le four utilisé. Il est nécessaire de tenir compte de ce facteur de perte lorsqu'on calcule la proportion de fondant à incorporer pour la fusion. Il est aisé de déterminer par un simple essai la quantité de sodium perdue dans un four déterminé et de compenser cette perte dans les fusions ultérieures.

Pour la lixiviation acide du laitier obtenu selon le procédé de la présente invention, on obtient des résultats satisfaisants en employant l'acide sulfurique dilué. La concentration préférée de l'acide

utilisé est de 5 à 15 %. La quantité d'acide sulfurique utilisée pour la lixiviation doit être en léger excès par rapport à la quantité nécessaire pour réagir avec la totalité des constituants, tels que le sodium, l'aluminium, le silicium et le fer, présents. Il est préférable d'effectuer la lixiviation entre 25 °C et 80 °C. En effectuant cette lixiviation dans les limites préférées ci-dessus indiquées, on procède à une lixiviation efficace des constituants aluminium et silicium, avec une perte minimum en titane.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention et à montrer les opérations-types mettant en œuvre différentes sortes de minerais de fer titanifères et utilisant des quantités variables de fondants.

Exemple 1. — 100 parties de minerai de fer titanifère broyé sont mélangées à sec avec 3,8 parties de calcaire (2,0 parties de CaO), 1,7 partie de cendre de soude (1,0 partie de Na₂O) et 15 parties de coke. L'analyse du minerai donne :

TiO ₂	21,8 %
FeO	34,4 %
Fe ₂ O ₃	33,6 %
CaO	0,6 %
SiO ₂	3,0 %
Al ₂ O ₃	4,8 %
MgO	1,8 %

Le mélange ci-dessus est chargé dans un four à arc électrique porté à 1 400 °C et maintenu une heure à cette température. Le fer fondu et le laitier sont coulés séparément. Le laitier obtenu est fluide et coule librement.

Le laitier refroidi est broyé pour passer à au moins 125 mailles par centimètre, et analysé; l'analyse fournit :

TiO ₂	62,7 %
FeO	2,7 %
Na ₂ O	1,4 %
CaO	7,9 %
SiO ₂	9,5 %
Al ₂ O ₃	11,6 %
MgO	4,2 %

On note que la teneur en FeO du laitier est de 2,7 %, la teneur en Na₂O de 1,4 % et le rapport :

$$\frac{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2} = 0,11.$$

Le laitier broyé est alors lixivié à 75 °C pendant une heure avec de l'acide sulfurique à 10 %, en agitant rapidement, puis il est séparé de la solution par filtration. L'analyse du laitier lixivié donne :

TiO ₂	76,2 %
FeO	2,9 %
SiO ₂	1,1 %
MgO	4,1 %
Na ₂ O	0,4 %
CaO	8,5 %
Al ₂ O ₃	6,8 %

Le laitier lixivié est ensuite mis à digérer dans l'acide sulfurique à 89 %, selon le procédé connu indiqué ci-dessus, et l'on obtient sous forme de titane soluble 97 % du bioxyde de titane contenu dans le laitier.

Les analyses du laitier avant et après la lixiviation acide, ainsi que les quantités obtenues après la digestion, sont groupées au tableau I.

Exemple 2. — On prépare un autre laitier à partir d'une magnétite titanifère dont l'analyse donne :

TiO ₂	9,5 %
FeO	32,2 %
Fe ₂ O ₃	48,6 %
CaO	0,6 %
SiO ₂	2,3 %
Al ₂ O ₃	5,6 %
MgO	1,2 %

Ce minerai est mélangé avec 4,2 parties de calcaire (2,2 parties de CaO), 3,4 parties de cendre de soude (2,0 parties de Na₂O) et 17,5 parties de coke. Le mélange est traité comme dans l'exemple 1 et les résultats sont portés dans le tableau I.

Exemple 3. — On prépare un autre laitier à partir du minerai de fer titanifère de l'exemple 1, en ajoutant davantage de chaux comme fondant. Dans cet exemple, le minerai est mélangé avec 11,0 parties de calcaire (6,0 parties de CaO), 1,7 partie de cendre de soude (1,0 partie de Na₂O) et 18,3 parties de coke. Le mélange est traité comme

dans l'exemple 1 et les résultats sont portés dans le tableau I.

Exemple 4. — On prépare un autre laitier à partir d'une ilménite dont l'analyse donne :

TiO ₂	43,7 %
FeO	36,8 %
Fe ₂ O ₃	7,1 %
CaO	2,2 %
SiO ₂	5,2 %
Al ₂ O ₃	2,6 %
MgO	2,4 %

Ce minerai est mélangé avec 7,6 parties de calcaire (4,0 parties de CaO), 1,7 parties de cendre de soude (1,0 partie de Na₂O) et 11,0 parties de coke. Le mélange est traité selon le procédé décrit dans l'exemple 1 et les résultats sont portés dans le tableau I.

Exemple 5. — On prépare un autre laitier à partir d'une autre ilménite dont l'analyse donne :

TiO ₂	40,2 %
FeO	28,5 %
Fe ₂ O ₃	19,1 %
CaO	1,2 %
SiO ₂	3,7 %
Al ₂ O ₃	3,2 %
MgO	4,1 %

Ce minerai est mélangé avec 11,8 parties de calcaire (6,2 parties de CaO), 1,7 parties de cendre de soude (1,0 partie de Na₂O) et 15,0 parties de coke. Le mélange est traité selon le procédé décrit ci-dessus et les résultats sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I

	EXEMPLES				
	1	2	3	4	5
<i>Laitier :</i>					
% TiO ₂	62,7	43,3	55,6	64,0	62,4
% FeO	2,7	1,8	3,5	1,9	3,5
% Na ₂ O	1,4	2,4	1,6	1,4	1,9
% CaO	7,9	13,3	18,0	9,2	13,0
% SiO ₂	9,5	11,6	8,9	10,0	6,5
% Al ₂ O ₃	11,6	21,3	7,4	6,3	7,2
% MgO	4,2	6,3	5,0	7,2	5,5
CaO + Na ₂ O	0,11	0,21	0,27	0,13	0,19
TiO ₂ + SiO ₂ + Al ₂ O ₃					
<i>Laitier lixivié :</i>					
% TiO ₂	76,2	65,8	67,9	76,4	70,5
% FeO	2,9	1,4	2,3	1,2	2,1
% Na ₂ O	0,4	0,3	0,3	1,1	1,5
% CaO	8,5	14,7	18,8	8,9	13,4
% SiO ₂	1,1	1,1	1,3	3,8	3,3
% Al ₂ O ₃	6,8	19,0	4,1	3,0	4,1
% MgO	4,1	7,7	5,3	5,6	5,1
<i>Digestion (H₂SO₄-89 %) :</i>					
% de TiO ₂ solubilisé	97 %	94 %	95 %	97 %	92 %

La présente invention a été décrite et illustrée par les exemples ci-dessus, mais elle n'est pas strictement limitée à ces exemples et d'autres modifications et variantes peuvent être apportées.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne notamment les caractéristiques suivantes et leurs diverses combinaisons possibles :

1° A titre de produits industriels nouveaux, des compositions titanifères caractérisées en ce qu'elles sont facilement « digérées » par l'acide sulfurique fort.

2° Des compositions titanifères caractérisées en ce qu'elles possèdent une teneur en fer total notablement moins élevée que celle du produit de fer titanifère original de départ, tout en conservant une faible teneur en fer non réduit (oxyde de fer, FeO).

3° Procédé de préparation des produits conformes à ceux faisant l'objet des paragraphes précédents, procédé caractérisé en ce qu'on mélange au minerai de fer titanifère contenant de l'alumine et de la silice un composé « oxygéné » de calcium et un composé « oxygéné » de sodium comme fondants, et un réducteur carboné, on chauffe le mélange de façon à former du fer métallique fondu et un laitier de titane, on sépare ces deux produits l'un de l'autre, et on soumet le laitier à une lixiviation à l'aide d'acide sulfurique dilué et on sépare le laitier de titane lixivié de la solution de lixiviation contenant les composés de sodium, d'aluminium et de silicium solubles. Par composés « oxygénés » du calcium et du sodium, on entend les oxydes, carbonates, hydroxydes et autres composés donnant des oxydes par chauffage.

4° Des modes de réalisation du procédé conforme au paragraphe 3° comportant une ou plusieurs des caractéristiques ci-après :

a. On chauffe le mélange entre 1 300 et 1 700 °C pour former le laitier, d'une part, et du fer fondu, d'autre part;

b. On chauffe le mélange entre 1 300 et 1 500 °C;

c. On chauffe le mélange jusqu'à ce que la teneur en FeO du laitier soit réduite à une valeur comprise entre 1 et 5 %;

d. Les quantités des composés « oxygénés » de calcium et de sodium ajoutées sont suffisantes pour former un laitier renfermant de 1 à 5 % de Na₂O, et dans lequel le rapport en poids :

$$\frac{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}$$

est compris entre 0,16 et 0,30 si la teneur en TiO₂ du minerai de fer titanifère est elle-même comprise entre 8 et 20 %, ce même rapport se situant entre 0,11 et 0,30 si la teneur en TiO₂ est comprise entre 20 et 60 %;

e. Le laitier est lixivié à l'aide d'un acide sulfurique dilué d'une concentration comprise entre 5 et 15 %;

f. Le laitier est lixivié à l'acide dilué à une température comprise entre 25 et 80 °C;

g. Comme réducteur carboné, on utilise la poudre de carbone, de coke ou de charbon;

h. La quantité d'agent réducteur employée est suffisante pour réduire la totalité de l'oxyde de fer en fer métallique;

i. La quantité d'acide dilué utilisée pour la lixiviation est un léger excès par rapport à la quantité théorique nécessaire pour réagir avec la totalité des constituants à éliminer par lixiviation.

Société dite : TITAN COMPANY INC.

Par procuration :

BERT et DE KRAVENANT.